日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 1月17日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-009503

[ST. 10/C]:

[JP2003-009503]

REC'D 0 5 MAR 2004

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月19日



【書類名】

特許願

【整理番号】

LCA1020062

【提出日】

平成15年 1月17日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

藤本 洋行

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

木下 晃

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

藤原 豊樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

戸出 晋吾

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

高橋 康文

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

中根 育朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】

000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】

100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

026402

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いる非水電解質二次電池において、

前記リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積が $3\,m^2/g$ 未満であり、かつ前記リチウム遷移金属複合酸化物 $5\,g$ を純水 $5\,0\,m$ 1 に浸漬したときの p H 値が $1\,1$. 0 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 非水電解質二次電池が、電池内圧の上昇により変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記内圧の上昇が、電池の保存時に発生するガスによって生じることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記外装体の少なくとも一部が、厚み0.5mm以下のアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートフィルムから形成されていることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5 】 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、式 $Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$ (ここで、a、x、y及びzは、 $0 \le a \le 1$. 2、x+y+z=1、x>0、y>0、及び $z \ge 0$ を満足する数である。)で表されることを特徴とする請求項 $1\sim 4$ のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるニッケル量とマンガン量が、実質的に等しいことを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積が2m² / g以下であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池に関するものであり、詳細には正極材料として、Ni及びMnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年、炭素材料、金属リチウム、またはリチウムと合金化し得る材料などを負極活物質として用い、LiMO2(Mは遷移金属)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池が、高いエネルギー密度を有する二次電池として注目されている。

[0003]

上記リチウム遷移金属複合酸化物の代表的なものとして、リチウムコバルト複合酸化物(コバルト酸リチウム: LiCoO2)が挙げられる。このものは、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。

[0004]

しかしながら、遷移金属としてNiを含むリチウム遷移金属複合酸化物や遷移 金属としてMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物も正極活物質として検討され ている。例えば、Co、Ni、及びMnの全ての遷移金属を含む材料も盛んに検 討がなされている(例えば、特許文献1及び2並びに非特許文献1)。

[0005]

また、上記のCo、Ni、及びMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物の中で、NiとMnの組成比が等しい、式 $LiMn_xNi_xCo$ (1-2x) O_2 で表される材料が、充電状態(高い酸化状態)でも特異的に高い熱的安定性を示すことが報告されている(非特許文献 2)。

[0006]

また、NiとMnの組成比が実質的に等しい上記複合酸化物が、LiCoO2 と同等の4V近傍の電圧を有し、かつ高い容量で優れた充放電効率を示すことが 報告されている(特許文献3)。従って、このようなCoとNiとMnを含み、 層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物(例えば、式LiaMnhNihC o(1-2b) O_2 $(0 \le a \le 1.2, 0 < b \le 0.5)$ を正極材料として用いた電池においては、充電時の高い熱的安定性から電池の信頼性が飛躍的に向上することが期待できる。

[0007]

【特許文献1】

特許2561556号公報

【特許文献2】

特許3244314号公報

【特許文献3】

特開2002-42813号公報

【特許文献4】

特開2000-235868号公報

【特許文献5】

特開2002-203552号公報

【非特許文献1】

Journal of Power Sources 90 (2000) 176-181

【非特許文献2】

Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203 (2001)

【非特許文献3】

第43回電池討論会講演要旨集122頁~123頁

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記のCoとNiとMnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池の特性を検討した。その結果、実際の車中での携帯電話などの使用条件として想定される80℃を超える高温下において充電状態で保存した場合、正極と電解液との反応に起因すると考えられるガスの発生が生じ、携帯電話などに用いられる電池形態では、電池の膨れが発生することを見い出した。例えば、厚みの薄いアルミニウム合金缶やアルミニウムラミネートフィルムを外装体として用いた電池では、保存による電池の膨れが大きく、



[0009]

これまで、軽量化のためにアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートなどの厚みの薄い外装体を用いた電池において、高温保存時のガス発生による電池の膨れを抑制する方法として、電解液に用いる溶媒として γ ープチルラクトンを $50\sim95$ 体積%用いることが提案されている(例えば、特許文献 4)。しかしながら、この場合、 γ ープチルラクトンが還元側(負極側)で分解し易いため、電池のトータルの特性としては十分なものが得られていなかった。

[0010]

また、特許文献5及び非特許文献3においては、LiとNiを主成分とする複合金属酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、電池の高温保存時における膨れを抑制するため、正極活物質として、pH値が10.0~11.5のものを用いることが提案されている。しかしながら、本発明者が、NiとMnとCoを含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物について詳細に検討した結果、このようなリチウム遷移金属複合酸化物においては、上記のpH値の範囲であっても、充電状態での高温保存により著しく電池が膨れ、十分な改善が得られないことがわかった。

[0011]

本発明の目的は、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減し、高温保存特性を向上させることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池であり、リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積が3m²/g未満であり、かつリチウム遷移金属複合酸化物5gを純水50mlに浸漬したときのpH値が11.0以下である



[0013]

本発明に従い、リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積を3m2/g未満とし、かつ上記条件で測定されるpH値を11.0以下とすることにより、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減することができ、高温保存特性を向上させることができる。従って、電池内圧の上昇により変形する外装体を用いた密閉型非水電解質二次電池である場合には、充電状態での高温保存時における電池の膨れを防止することができる。

[0014]

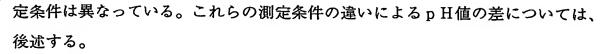
また、本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積は、さらに好ましくは $2 m^2/g$ 以下である。このような範囲とすることにより、充電状態での高温保存時におけるガス発生をさらに低減することができ、さらに高温保存特性を向上させることができる。BET比表面積の下限値は、特に限定されるものではないが、一般には $0.1 m^2/g$ 以上であることが好ましい。

[0015]

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物のpH値は、上記のようにリチウム遷移金属複合酸化物5gを純水50mlに浸漬させた分散液のpH値である。本発明においてpH値は11.0以下である。pHの下限値としては、9以上が好ましい。従って、本発明において好ましいpH値は、9.0~11.0である。上述のように、特許文献5においては、正極活物質のpH値が10~11.5である旨規定されている。特許文献5の明細書の段落番号0028に記載されているように、特許文献5におけるpH値は、正極活物質2gを100mlの純水に分散し、約10分攪拌した後に測定したろ液のpH値である。一方、本発明におけるpH値は、正極活物質5gを純水50mlに入れ、超音波処理を10分行った後にろ過し、得られたろ液のについてガラス電極を用いて測定したpH値である。なお、ガラス電極として、堀場製作所製の「model D-21」を用いている。

[0016]

従って、特許文献5におけるpH値の測定条件と、本発明におけるpH値の測



[0017]

特許文献5においては、正極活物質の合成時に残留する炭酸リチウムなどのアルカリ分が活物質表面に存在し、この残留した炭酸リチウムと電解液とが反応することにより、二酸化炭素や炭化水素ガスが発生して、電池が膨れる旨説明されている。また、この残留炭酸リチウムを低減する、すなわち、活物質のpH値を11.5以下にすることにより、高温保存時のガスの発生が抑制できる旨説明されている。また、特許文献5と同様の技術内容を開示している非特許文献3においては、残留したアルカリ分に吸収されている二酸化炭素が、高温保存時に放出されるため電池が膨れると説明されている。

[0018]

特許文献5において用いられている正極活物質は、具体的には、NiとCoとAlを遷移金属として含んでいる。本発明者等は、NiとMnとCoを遷移金属として含むリチウム遷移金属複合酸化物について詳細に検討した結果、以下のことが明らかになった。

[0019]

(1)特許文献5に記載されたpHの範囲内であっても、充電状態での高温保存により電池が膨れ、電池特性が大きく劣化する場合がある。

[0020]

(2) 11.5より高いpHを有する材料、すなわち、残留アルカリ分が多い材料であっても、放電状態であれば、高温保存後でも電池の膨れは殆ど観察されず、保存時における劣化も小さい。

[0021]

(3) ほぼ同様のpHの範囲内の材料であっても、BET比表面積によっては 充電状態での高温保存における電池膨れ及び保存劣化が異なる。

上記のことからNiとMnとCoを含み、層状構造を有するリチウム遷移金属 複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解質二次電池における、高温保存時のガ ス発生による電池膨れは、特許文献5に記載されているような、残留アルカリ分 と電解液との反応や、残留アルカリ分からのガス放出ではなく、充電状態における正極活物質と電解液との反応に起因すると考えられる。また、詳細は不明であるが、残留アルカリ分は充電状態の正極活物質と電解液との反応を促進する働きがあるものと考えられる。

[0022]

以上のことから、本発明においては、正極活物質のBET比表面積を3m²/g未満にすると共に、正極活物質のpH値を11.0以下にすることにより、正極活物質と電解液との反応面積を低減し、かつ分解反応を促進すると考えられる残留アルカリ分を低減させることにより、充電状態での正極活物質と電解液との反応が抑制されるものと考えられる。

[0023]

上述のように、本件発明のpH値の測定方法と、特許文献5におけるpH値の測定方法は異なるものであり、ろ液中の水酸化物イオン濃度は、本発明の方が特許文献5のものより5倍高いと考えられる。後述する参考実験において示すように、本発明の測定方法で測定したpH値は、特許文献5の測定方法よりも約0.7高くなっており、ほぼ予想どおりの差になることが確認されている。

[0024]

正極活物質のpH値を11.0以下にする方法としては、(1)正極活物質材料を合成した後水洗する方法、(2)正極活物質材料を焼成する際のLiと遷移金属の仕込み組成をLiが少なくなるように制御する方法(3)焼成温度または焼成時間などの焼成条件を変えることにより未反応のLi化合物を減らす方法などが挙げられる。

[0025]

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積は、3 m²/g未満であり、さらに好ましくは2 m²/g以下であり、さらに好ましくは1.2 m²/g以下である。上述のように、BET比表面積を小さくすることにより、電解液との反応面積を少なくすることができ、充電状態における正極活物質と電解液との反応を抑制することができる。

[0026]

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、式 $Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$ (ここで、a、x、y及びzは、 $0 \le a \le 1$. 2、x+y+z=1、x>0、y>0、及び $z \ge 0$ を満足する数である。)で表されるものであることが好ましい。また、ニッケル量とマンガン量は、実質的に等しいことがさらに好ましい。すなわち、上記式におけるxとyの値が実質的に等しいことがさらに好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物において、ニッケルは、容量は大きいが充電時の熱安定性が低いという性質を有しており、マンガンは、容量は小さいが充電時の熱安定性が高いという性質を有している。従って、このようなニッケルの性質とマンガンの性質を最も良好にバランスさせるため、ニッケル量とマンガン量が実質的に等しいことが好ましい。

[0027]

なお、上記式におけるx、y及びzのさらに好ましい範囲は、 $0.25 \le x \le 0.5$ 、 $0.25 \le y \le 0.5$ 、及び $0 \le z \le 0.5$ である。

保存時において発生したガスは、正極及び負極が、矩形形状の電極面を有し、 非水電解質二次電池が矩形形状を有する場合に、電極間に特に滞留し易い。従っ て、本発明は、矩形形状の電極面をそれぞれ有する正極及び負極が収納された矩 形形状を有する非水電解質二次電池に特に有用である。

[0028]

矩形形状の電極面を有する正極及び負極としては、セパレータを介して対向させた正極及び負極を巻き取り扁平状にしたものや、セパレータを介して対向させた正極及び負極を電極面が矩形形状となるように折り畳んだものが挙げられる。さらに、矩形形状の正極及び負極をセパレータを介して順次積層させたものが挙げられる。

[0029]

また、電池保存時の電池の膨れは、電池保存時に発生するガスによって内圧が 上昇することにより生じる。従って、本発明は、電池内圧の上昇により変形する 外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池に特に有用なものである。

[0030]

内圧が上昇することにより変形する外装体としては、その少なくとも一部が、

厚み 0.5 mm以下のアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートフィルムから形成されているものが挙げられる。本発明におけるアルミニウムラミネートフィルムとは、アルミニウム箔の両面上にプラスチックフィルムをラミネートした積層フィルムであり、プラスチックフィルムとしては、一般に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが用いられる。また、外装体の少なくとも一部が、厚み 0.3 mm以下の鉄合金から形成されているものも含まれる。このような外装体においては、電池内圧が上昇すると、これらの材料から形成されている部分において膨らむように変形する。

[0031]

本発明における負極材料は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料であり、一般に非水電解質二次電池の負極材料として用いることができるものであれば、制限なく用いることができる。例えば、黒鉛材料、リチウム金属、リチウムと合金化し得る材料などを用いることができる。リチウムと合金化し得る材料としては、例えば、ケイ素、錫、ゲルマニウム、アルミニウムなどが挙げられる。

[0032]

本発明の非水電解質二次電池に用いられる電解質としては、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に用いられる電解質を制限なく用いることができる。電解質の溶媒としては、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1,2ージメトキシエタン、1,2ージエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。環状カーボネートと、鎖状カーボネートまたはエーテル系溶媒との混合比率(環状カーボネート/鎖状カーボネートまたはエーテル系溶媒との混合比率(環状カーボネート/鎖状カーボネートまたはエーテル系溶媒との混合比率(環状カーボネート/鎖状カーボネートまたはエーテル系溶媒)は、体積比で10/90~70/30であることが好ましい。

[0033]

また、電解質の溶質としては、特に限定されるものではないが、LiPF₆、 LiBF₄、LiCF₃SО₃、LiN(CF₃SО₂)₂、LiN(С₂F₅SО₂)₂、 LiN (CF3SO₂)(C₄F9SO₂)、LiC (CF3SO₂)₃、LiC (C₂F₅SO₂)₃、LiAsF₆、LiClO₄、Li₂B₁₀Cl₁₀、Li₂B₁₂Cl₁₂など及びそれらの混合物が例示される。

[0034]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0035]

(実施例1)

[正極活物質の作製]

L i 2C O3と、M n 0.33 N i 0.33 C o 0.34 (O H) 2で表される共沈水酸化物を、L i と、遷移金属であるM n、N i 及び C o の合計とのモル比が 1:1 になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて 9 5 0 $\mathbb C$ で 2 0 時間熱処理した後粉砕して、平均二次粒子径が約 5 μ m である L i M n 0.33 N i 0.33 C o 0.34 O 2 で表される リチウム 遷移金属複合酸化物を得た。

[0036]

得られたリチウム遷移金属複合酸化物を、流水中で24時間洗浄した後、加熱処理して乾燥し、正極活物質とした。なお、得られた活物質のBET比表面積は1.2 m²/gであった。

[0037]

〔p H値の測定〕

得られたリチウム遷移金属複合酸化物 5 g を 1 0 0 m 1 のビーカーに測り取り、これに純水 5 0 m 1 を加え、超音波処理を 1 0 分間行った後、ろ過してろ液を回収した。ろ液の p H 値を、ガラス電極の p H センサー(堀場製作所製、m o d e 1 D -2 1) を用いて測定した。なお、測定は 2 回行ない、その平均値を活物質の p H とした。 p H 値は、 1 0 . 6 6 であった。

[0038]

[正極の作製]

上記のようにして得られた正極活物質に、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比(活物質:導電剤:結着剤)が90:5:5の比率となるように混合して、分散媒としてのNーメチルー2ーピロリドンに添加した後混練し、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを、集電体としてのアルミニウム箔の上に塗布した後乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることにより正極を作製した。

[0039]

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレンープタジエンゴムとを、活物質:結着剤:増粘剤の重量比が95:3:2となるように加えた後、混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔の上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けて負極を作製した。

[0040]

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを、体積比3:7で混合した溶媒に対し、 $LiPF_6$ を1モル/リットルとなるように溶解して電解液を作製した。

[0041]

[電池の作製]

上記の正極及び負極を、セパレータを介して対向するように重ね合わせた後、これを巻き取り扁平に押し付けて電極群とした。この電極群を、アルゴン雰囲気下のグローボックス中にて、厚み0.11mmのアルミニウムラミネートからなる外装体の袋内に挿入し、電解液を注入した後封入した。

[0042]

図1は、作製したリチウム二次電池A1を示す平面図である。リチウム二次電池は、アルミニウムラミネート外装体1の周辺部をヒートシールすることによりシール部2を形成し封入されている。外装体1の上方には、正極集電タブ3及び

負極集電タブ4が取り出されている。電池規格サイズとしては、厚み3.6 mm×幅3.5 cm×長さ6.2 cmとした。なお、作製した電池の初期の厚みは3.5 mmであった。

[0043]

(実施例2)

正極活物質の作製において、焼成温度を850℃に変えたこと以外は、実施例 1と同様にして非水電解質二次電池A2を作製した。なお、得られた活物質のB ET比表面積は2.0 m²/gであり、pH値は10.84であった。

[0044]

(実施例3)

正極活物質の作製において、Li源としてLiOHを用い、焼成温度を100 Cに変え、かつ焼成時間を30時間に変えたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A3を作製した。なお、得られた活物質のBET比表面積は0.40 m^2/g であり、p H 値は10.61 であった。

[0045]

(比較例1)

正極活物質の作製において、Li源としてLiOHを用い、焼成温度を1000 Cに変え、水洗処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池B1を作製した。なお、得られた活物質のBET比表面積は0.60 m^2/g であり、pH値は11.12であった。

[0046]

(比較例2)

[0047]

〔高温保存特性の評価〕

作製したリチウム二次電池A1、A2、A3、B1及びB2を、それぞれ室温

にて650 mAの定電流で、電圧が4.2 Vに達するまで充電し、さらに4.2 Vの定電圧で電流値が32 mAになるまで充電した後、650 mAの定電流で、電圧が2.75 Vに達するまで放電することにより、電池の保存前放電容量(mAh)を測定した。

[0048]

次に、室温にて、650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、85℃の恒温槽内で3時間保存した。保存後の電池を室温で1時間冷却した後、電池の厚みを測定した。電池の初期の厚みと比較し、増加した厚み分(mm)を求め、高温保存後の電池膨れとして評価した。表1に、各電池の正極活物質のpH値及びBET比表面積値、並びに各電池の保存後の電池膨れの評価結果を示す。電池膨れ率は厚み増加分/初期の電池厚み×100を示している。

[0049]

【表1】

	電池	正極活物質の p H値	正極活物質の BET値 (m ² /g)	高温保存後の 電池膨れ (mm)	電池膨れ率 (%)
実施例1	A 1	10.66	1.2		
実施例2	A 2	10.84		0.52	15
			2.0	0.94	2 6
実施例3	A 3	10.61	0.40	0.43	
比較例1	B 1	11.12			1 2
			0.60	2.85	7.5
比較例2	B 2	11.64	0.20	2.56	
				2.00	6.9

$[0\ 0\ 5\ 0]$

表1に示す結果から明らかなように、本発明に従い正極活物質のpH値が11.0以下であり、かつ正極活物質のBET比表面積値が3m²/g未満である実施例1~3の電池A1~A3においては、高温保存後の電池膨れが少なく、電池膨れ率が低いことがわかる。

[0051]

次に、保存後の各電池を、室温にて、650mAの定電流で、電圧が2.75 Vに達するまで放電することにより、残存容量(mAh)を測定した。残存容量 を、保存前の放電容量で割った値を残存率とした。

[0052]

残存容量を測定した電池を、650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、復帰容量を測定した。復帰容量を、保存前の放電容量で割った値を復帰率とした。

[0053]

以上のようにして測定した各電池の保存前の放電容量、残存容量、残存率、復 帰容量、及び復帰率を、表 2 に示す。

[0054]

【表2】

	電池	正極活物質の BET値 (m²/g)	保存前放電容量 (mAh)	残存容量 (mAh) (残存率)	復帰容量 (mAh) (復帰率)
実施例1	A 1	1.2	643.2	561.3 (87.3%)	578.5 (89.9%)
実施例2	A 2	2.0	6 3 0 . 1	538.0 (85.4%)	551.2 (87.5%)
実施例 3 ————	A 3	0.40	600.6	5 1 0.9 (8 5.1%)	5 2 8 . 6 (8 8 . 0 %)
比較例 1	B 1	0.60	673.0	483.8 (71.9%)	506.3
比較例 2	B 2	0.20	682.1	5 2 6 . 2 (7 7 . 1 %)	551.2 (80.8%)

[0055]

表2から明らかなように、本発明に従う実施例1~3の電池A1~A3においては、高温保存後における残存容量が高く、また復帰容量も高いことがわかる。 このことから、本発明に従うことにより、高温保存特性が向上することがわかる

[0056]

また、表 1 及び表 2 から明らかなように、BET比表面積の値が $1.2 \text{ m}^2/\text{g以下である実施例 } 1$ 及び実施例 3 において、特に電池膨れ及び保存劣化が小さくなっていることがわかる。このことから、BET比表面積は、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましいことがわかる。

[0057]



実施例1の電池A1及び比較例1の電池B1について、保存試験後の負極の状態を観察した。具体的には、保存試験後に、650mAの定電流で、電圧が4.2 Vに達するまで充電し、さらに4.2 Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、電池を解体し、負極を取り出して観察した。図2及び図3は、実施例1の負極を示しており、図2は表面を、図3は裏面を示している。図4及び図5は、比較例1の負極を示しており、図4は表面を、図5は裏面を示している

[0058]

図2~図5の比較から明らかなように、保存試験後に大きく膨れた比較例1の 電池では、充電されて金色(図では白色)に変色している部分の中に、未反応の 黒色部分が多数認められている。これは、保存時に発生したガスが気泡となって 電極間に滞留し、気泡に接触している電極部分の反応が阻害されたため、未反応 の黒色部分が形成されたと考えられる。

[0059]

これに対し、本発明に従う実施例1の電池では、充電された負極には、未反応 の部分が認められず、充電反応が均一に生じていることがわかる。

[0060]

以上のことから、本発明で規定されるBET比表面積及びpH値を有するリチウム遷移金属複合酸化物を用いることにより、保存時におけるガスの発生を抑制することができ、充電反応を均一化することができ、高温保存後の電池特性の劣化を抑制できることがわかる。

[0061]

図6は、保存試験前の比較例1の電池を示す写真であり、図7は保存試験後の 比較例1の電池を示す写真である。図6と図7の比較から明らかなように、保存 試験により電池の外装体に膨れが発生していることがわかる。

[0062]

<参考実験1>

ここでは、厚みが0.5mmであるアルミニウム合金板(Al-Mn-Mg合

金、JIS A3005、耐力14.8kgf/mm²) を用いて作製されたアルミニウム合金缶を外装体として用いてリチウム二次電池を作製し、このような外装体を用い、比較例1の正極活物質を用いた場合には、保存試験後に電池の膨れが発生することを確認した。

[0063]

(参考電池1の作製)

上記のアルミニウム合金缶からなる外装体を用い、かつ正極活物質としてLiCoO2を用い、電池規格サイズを厚み $6.5 \,\mathrm{mm} \times \mathrm{mi}$ $3.4 \,\mathrm{cm} \times \mathrm{E}$ $2.0 \,\mathrm{cm}$ とする以外は、実施例 $1 \,\mathrm{em}$ と同様にしてリチウム二次電池 $1 \,\mathrm{em}$ $1 \,\mathrm{em}$ を作製した。作製した電池の初期の厚みは $1 \,\mathrm{em}$ $1 \,\mathrm{em$

[0064]

(参考電池2の作製)

上記のアルミニウム合金缶からなる外装体を用い、かつ正極活物質として比較例1の正極活物質を用い、電池規格サイズを厚み6.5 mm×幅3.4 cm×長さ5.0 cmとする以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池Y2を作製した。作製した電池の初期の厚みは6.04 mmであった。

[0065]

(高温保存後の電池膨れの評価)

作製した上記の各電池を、室温にて、950mAの定電流で、電圧が4.2V に達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が20mAになるまで充 電した後、85℃の恒温槽内で3時間保存した。保存後の電池を室温で1時間冷 却した後、電池の厚みを測定した。実施例1と同様にして高温保存後の電池膨れ を評価し、評価結果を表3に示した。

[0066]

【表3】

	電池	高温保存後の電池膨れ (mm)
参考電池1	Y1	0. 25 (4. 2%)
参考電池2	Y2	1.42(23.5%)



表3から明らかなように、比較例1の正極活物質を用いた電池Y2においては、高温保存後の電池膨れが1.42mmであり非常に大きくなっている。このことから、厚み0.5mmのアルミニウム合金缶を外装体に用いた場合にも、内圧の上昇により変形することがわかる。従って、このような外装体を用いた場合において、本発明を適用することにより、高温保存時のガス発生を低減し、電池膨れを大幅に低減できるものと予想される。

[0068]

<参考実験2>

比較例1の電池における保存劣化の要因を調査するため、保存試験後の電池を 解体して正極を回収し、以下の実験を行った。

[0069]

(電極特性試験)

上記のようにして回収した正極を作用極とし、対極及び参照極にリチウム金属を用い、電解液として1モル/リットルのLiPF6を溶解したエチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)の混合溶媒(EC/EMC=3/7(体積比))を用いて、図8に示すような三電極式ビーカーセルを作製した。図8に示すように、作用極11、対極12及び参照極13は、電解液14中に浸漬されている。

[0070]

作製したセルを $0.75\,\text{mA/cm}^2$ の電流密度で $4.3\,\text{V}$ ($v\,\text{s.}$ Li/L i+) まで充電した後、 $0.75\,\text{mA/cm}^2$ の電流密度で $2.75\,\text{V}$ ($v\,\text{s.}$ L i/L i+) まで放電し、正極活物質の $1\,\text{g}$ あたりの容量($m\,\text{Ah/g}$)を求めた。次に、作製したセルを $0.75\,\text{mA/cm}^2$ の電流密度で、 $4.3\,\text{V}$ ($v\,\text{s.}$ L i/L i+) まで充電した後、 $3.0\,\text{mA/cm}^2$ の電流密度で $2.75\,\text{V}$ ($v\,\text{s.}$ L i/L i+) まで充電した後、 $3.0\,\text{mA/cm}^2$ の電流密度で $2.75\,\text{V}$ ($v\,\text{s.}$ L i/L i+) まで放電し、正極活物質の $1\,\text{g}$ あたりの容量($m\,\text{Ah/g}$) を求めた。また、 $0.75\,\text{mA/cm}^2$ の電流密度で放電した際の、平均電極電位を以下の式により求めた。なお、保存試験を行う前の正極についても同様の試験を行い、保存前後で比較した。

[0071]

〔平均電極電位(V v s . L i / L i +)〕 = 〔放電時の重量エネルギー密度(mWh/g)〕 ÷ 〔重量あたりの容量(mAh/g)〕

[0072]

放電電流密度 0.75 m A / c m²の時の充放電試験結果を表 4 に、放電電流密度 3.0 m A / c m²の時の充放電試験結果を表 5 に示す。

[0073]

【表 4 】

比較例1の正極	放電容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (mWh/g)	平均電極電位 (V vs. Li/Li [†])
保存試験前	158.3	602. 8	3. 807
保存試験後	155.6	589. 3	3. 787

[0074]

【表 5】

比較例1の正極	放電容量 (mAh/g)	3.0mA/cm ² 時放電容量と 0.75mA/cm ² 時放電容量の比(%)
保存試験前	145.8	92.1
保存試験後	143.5	92.2

[0075]

表4及び表5から明らかなように、保存前後での正極の電極特性はほとんど違いが認められない。このことから、高温保存によって正極活物質または正極には 劣化が生じていないものと考えられる。

[0076]

(保存前後のXRDパターンの測定)

上記の保存後に回収した正極(放電状態)及び保存試験前の正極について、Cu-Ka線を線源として、X線回折測定を行った。測定結果を図9及び図10に示す。図9は、保存試験前のXRDパターンであり、図10は保存試験後のXRDパターンである。図9及び図10の比較から明らかなように、保存試験前後において、XRDパターンに大きな変化は認められない。従って、保存試験前後において、正極活物質の構造的な変化はないものと考えられる。



以上のことから、電池の保存時の劣化は、正極活物質の構造的な変化や電極の 劣化ではなく、保存時に発生したガスが電極間に溜まることにより、充放電反応 が不均一になることによるものと思われる。従って、本発明に従えば、保存時に おけるガスの発生を低減することができるので、保存時の電池特性の劣化も抑制 することができる。

[0078]

<参考実験3>

本発明におけるpHの測定方法と、特許文献5におけるpHの測定方法の違いが、測定したpH値に与える影響について検討した。実施例1及び比較例2の正極活物質についてそれぞれ本発明の測定法及び特許文献5の測定法でpH値を測定し、測定結果を表6に示した。

[0079]

なお、本発明の測定方法としては、正極活物質5gを純水50mlに入れ、10分間超音波処理した後、ろ過し、ろ液のpH値を測定した。特許文献5の測定法としては、正極活物質2gを純水100mlに入れ、10分間超音波処理した後、ろ過し、ろ液のpH値を測定した。

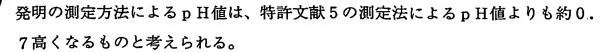
[0080]

【表 6】

	本発明の測定方法 による p H 値	特許文献5の測定方法 によるp H値	p H値の差
実施例1	10.66	9.96	0.72
比較例2	11.64	10.92	0.70

[0081]

本発明の測定法と特許文献5の測定法を比較すると、同一量の水に対する活物質量は、本発明の測定法において5倍になっている。従って、水に浸漬した際のアルカリ濃度は、本発明の測定方法の方が5倍高いと考えられる。従って、pH値としては、1og5すなわち約0.70高くなることが予想される。表6に示す実験結果からは、このような予想どおりのpH値が得られている。従って、本



[0082]

<参考実験4>

比較例1及び2の電池について、放電状態(650mA、2.75 V終止電圧)で、上記と同様の保存試験を行ない、保存前後の電池膨れ、及び保存による劣化を調べた。なお、放電状態での保存であるため、保存後の残存容量の測定は行っていない。保存後、実施例1と同様の条件で充放電サイクルを行って、復帰容量及び復帰率を求めた。測定結果を表7に示す。

[0083]

【表7】

	電池	高温保存後の 電池膨れ (mm)	保存前放電容量 (mAh)	復帰容量 (mAh) (復帰率)
比較例1	B 1	0.161	664.0	658.3
比較例2	B 2	0.096	6 9 5 . 6	690.9

[0084]

表1、表2及び表7の比較から明らかなように、比較例1及び2の同じ電池を用いても、放電状態では殆ど電池膨れ及び保存劣化が認められない。従って、本発明の正極活物質においては、充電状態でのみ電池膨れ及び保存劣化が生じることがわかる。このことからも、高温保存時のガス発生及び電池膨れは、残留アルカリ分と電解液との反応や、残留アルカリ分からのガス放出とは異なる原因で生じると考えられる。

[0085]

【発明の効果】

本発明に従い、特定のBET比表面積及びpH値を示すリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いることにより、充電状態での高温保存時のガスの発生を低減することができ、電池の膨れを抑制し、高温保存による電池特性の劣化

を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図。

【図2】

本発明に従う実施例1の電池を保存試験後に充電した際の負極(表面)の状態 を示す図。

【図3】

本発明に従う実施例1の電池を保存試験後に充電した際の負極(裏面)の状態 を示す図。

【図4】

比較例1の電池を保存試験後に充電した際の負極(表面)の状態を示す図。

【図5】

比較例1の電池を保存試験後に充電した際の負極(裏面)の状態を示す図。

【図6】

比較例1の電池の保存試験前の状態を示す図。

【図7】

比較例1の電池の保存試験後の状態を示す図。

【図8】

三電極式ビーカーセルを示す模式的断面図。

【図9】

比較例1の電池の保存試験前の正極のXRDパターンを示す図。

【図10】

比較例1の電池の保存試験後の正極のXRDパターンを示す図。

【符号の説明】

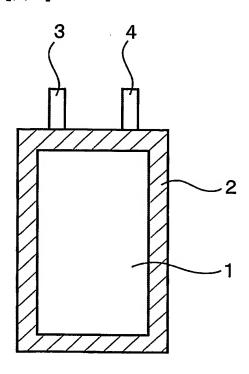
- 1…外装体
- 2…シール部
- 3…正極集電タブ
- 4…負極集電タブ

- 11…作用極
- 12…対極
- 13…参照極
- 1 4…電解液

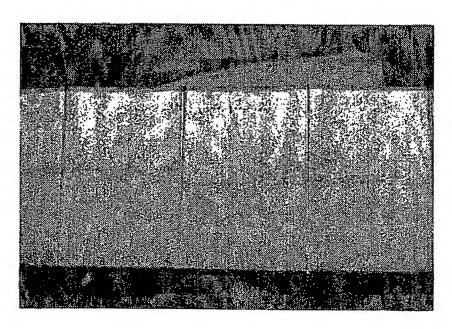


図面

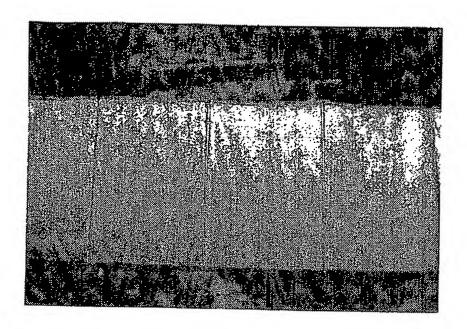
【図1】



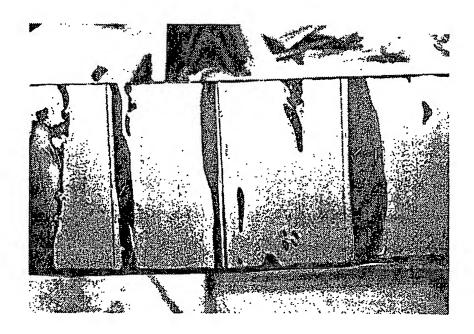
【図2】



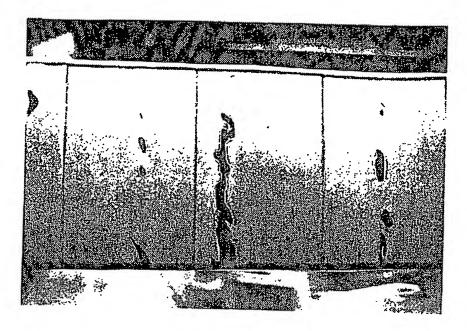




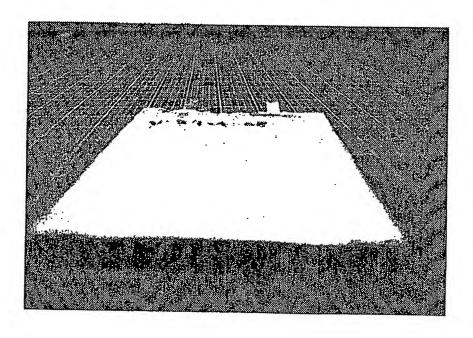
【図4】



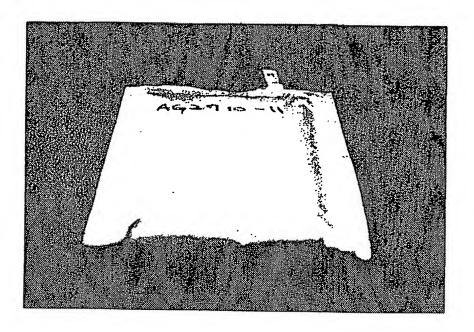




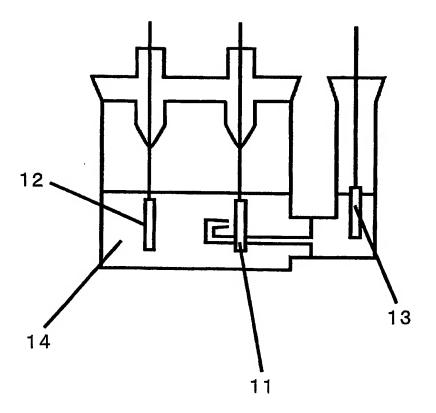
【図6】



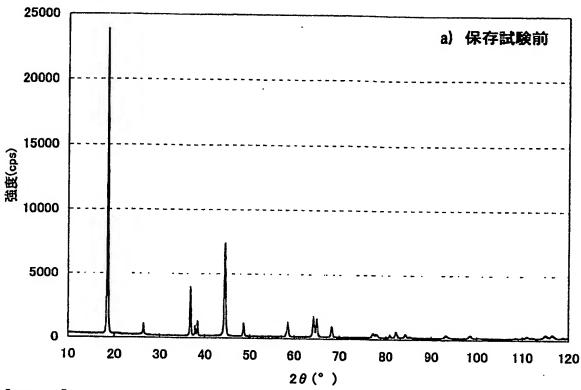




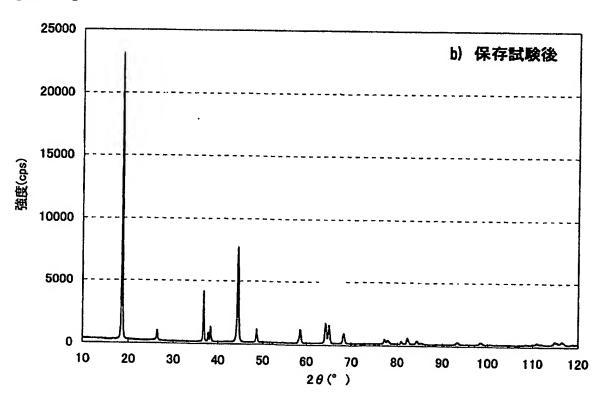
【図8】







【図10】。



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減し、これによる電池の膨れを抑制し、高温保存特性を向上させる。

【選択図】 図1

特願2003-009503

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社